

PCT/JP03/16702

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 5月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-148825  
[ST. 10/C]: [JP2003-148825]

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

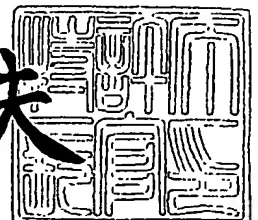
出 願 人  
Applicant(s): 東レ株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 21E28780-A

【提出日】 平成15年 5月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/18

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 東大路 卓司

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 恒川 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 町田 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二軸配向積層ポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 3 層からなり、比重が 0.2～1.2 である二軸配向積層ポリエステルフィルムであって、該フィルムを構成する最外層以外の少なくとも 1 層が、液晶性ポリマーを含む層（A 層）であることを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 2】 前記 A 層が非液晶性ポリエステルと液晶性ポリマーからなる層であることを特徴とする請求項 1 に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 前記 A 層において液晶性ポリマーが 20～100 重量%含有されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 前記 A 層の厚みがフィルム全体の厚みの 10～80%であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 5】 フィルム全体に対する液晶ポリマーの含有量が 3～30 重量%であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 6】 フィルムの長手方向と幅方向のヤング率が 2～7 GPa であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 7】 フィルムの長手方向と幅方向の、温度 150℃における熱収縮率が 0～2%であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 8】 非液晶性ポリエステルがポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、またはその変性体からなることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、クッション性、寸法安定性、柔軟性に優れた二軸配向積層ポリエステルフィルムに関するものであり、さらに詳しくは、工程・離型材料、印刷材料、成形材料、建材などの各種工業材料用途において、好適に使用できる二軸配向積層ポリエステルフィルムに関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

ポリエステルフィルムは、他の素材からは得られないような大面積のフィルムの連続生産が可能であり、その強度、耐久性、透明性、柔軟性、表面特性の付与が可能などの特長を活かして、工程・離型材料用、印刷材料用、成形材料用、建材用、磁気記録媒体用などの各種工業材料用で用いられている。

**【0003】**

近年、携帯電話などの電子機器の技術進歩に伴って、フレキシブルプリント回路基板（FPC）の需要が急激に伸びており、さらにこうした機器の小型化、軽量化に対応してFPCの薄膜化が進んでいる。このため、FPC用の銅貼りポリイミドフィルムの薄膜化も同時に進んでいるが、これによってフィルムの剛性自体が低下してFPCを製造する際の加工が困難になってくる。

**【0004】**

そこで加工時の取り扱いを簡便にするため、加工終了時に剥離・除去できる微粘着性の補強フィルムをあらかじめ貼り付けて剛性をもたせる方法が用いられていることがある。このような方法によるFPC製造では、補強用のポリエステルフィルムを貼り付けた状態で加熱プレス加工したり、キュアしたり、ICチップを実装したりする工程があるが、銅貼りポリイミドフィルムと比較してポリエステルフィルムは熱膨張係数が大きく、熱寸法安定性が十分でないため、FPC製造工程中で熱変形を起こして反り返ったり、平面性が悪化したりするなどの問題が生じることがあった。

**【0005】**

また、建築物の床材などでは断熱クッション性が求められることがある。しかし、断熱クッション性を有するポリオレフィンフォームなどは厚みがあるので床

材の下に設ける断熱クッション材としては不満足なものであり、薄いクッション材が求められていた。

#### 【0006】

さらに、フィルム自体にクッション性が求められるプリンター印字基材や像形成用材料などの印刷材料用フィルムとして、従来のポリオレフィン合成紙をベースとしたシートの、耐水性や耐熱性が不十分という欠点を解決するために、ポリエステル以外の熱可塑性樹脂や無機粒子をポリエステルに混合しさらに延伸を施すことにより空隙を設けたフィルムが提案されている（特許文献1，2，3参照）。しかし、このフィルムは、熱がかかったときの寸法安定性や柔軟性が十分でないことがあった。

#### 【0007】

一方、液晶性ポリマーをポリエステル中に特定分散形状で分散させたフィルムが、機械特性や寸法安定性に優れるものとして提案されている（特許文献4，5参照）。しかし、このフィルムは、クッション性や柔軟性が不十分なものであった。

#### 【0008】

【特許文献1】 特公平6-96281号公報。

【特許文献2】 特開平2-29438号公報。

【特許文献3】 特開平6-322153号公報。

【特許文献4】 特開平10-298313号公報。

【特許文献5】 特開平11-5855号公報。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、クッション性、寸法安定性、及び柔軟性に優れた高品質の二軸配向積層ポリエステルフィルムを提供することであり、特に回路材料製造工程の工程・離型材料や建築物の床材、印刷部材などに好適である二軸配向積層ポリエステルフィルムを提供することである。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的に沿う本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、少なくとも3層からなり、比重が0.2～1.2である二軸配向積層ポリエステルフィルムであって、該フィルムを構成する最外層以外の少なくとも1層が、液晶性ポリマーを含む層（A層）であることを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルムである。

#### 【0011】

即ち、本発明において、上記のように、最外層以外の少なくとも1層を、液晶性ポリマーを含んでなる層とし、かつ、上記した範囲内の比重によって特定される量の空隙を有するようにすることにより、フィルムのクッション性や寸法安定性、柔軟性が向上した二軸配向積層ポリエステルフィルムを得ることができる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、液晶性ではないポリエステルであり、例えば、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸などの酸成分やジオール成分から構成されるものである。

#### 【0013】

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸等を用いることができ、なかでも好ましくは、テレフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸を用いることができる。脂環族ジカルボン酸成分としては、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸等を用いることができる。脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等を用いることができる。これらの酸成分は一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

#### 【0014】

また、ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパ

ンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2,2'-ビス(4'- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を用いることができ、なかでも好ましくは、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール等を用いることができ、特に好ましくは、エチレングリコール等を用いることができる。これらのジオール成分は一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

#### 【0015】

また、ポリエステルには、ラウリルアルコール、イソシアン酸フェニル等の単官能化合物が共重合されていてもよいし、トリメリット酸、ピロメリット酸、グリセロール、ペンタエリスリトール、2,4-ジオキシ安息香酸、等の3官能化合物などが、過度に分枝や架橋をせずポリマーが実質的に線状である範囲内で共重合されていてもよい。さらに酸成分、ジオール成分以外に、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびp-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸などを本発明の効果が損なわれない程度の少量であればさらに共重合せしめることができる。

#### 【0016】

このポリエステルは、特に限定されないが、機械的強度、生産性および取り扱い性等の点から、エチレンテレフタレートおよび／またはエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位を主たる構成成分とするポリエステル（すなわち、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート）およびそれらの変性体よりなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。

#### 【0017】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの少なくとも1層に含有される液晶性ポリマーは、熔融成形性であれば特に限定されない。その流動開始温度が2

00～360℃であることが好ましく、さらに好ましくは230～320℃であることがポリエステルと混合させる上で好ましい。

#### 【0018】

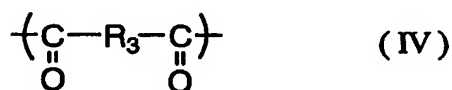
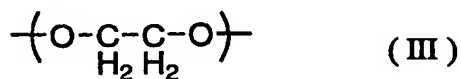
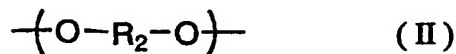
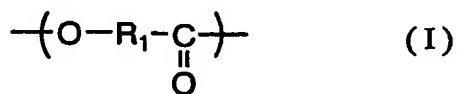
本発明で使用する液晶性ポリマーは、具体的には、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、アルキレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる共重合ポリエステルなどである。本発明では、“シベラス”（東レ製）、“ペクトラ”（ポリプラスチックス製）、“ゼナイト”（デュポン製）、“スミカスーパー”（住友化学製）、“ザイダー”（ソルベイ製）、“上野LCP”（上野製薬製）、“タイタン”（イーストマン製）など各種市販の液晶性ポリマーを適宜選択して使用することができる。

#### 【0019】

本発明で液晶性ポリマーとして用いる好ましい共重合ポリエステルの例としては、下記（I）、（II）、（III）および（IV）の構造単位からなる共重合ポリエステル、（I）、（III）および（IV）の構造単位からなる共重合ポリエステル、（I）、（II）および（IV）の構造単位からなる共重合ポリエステル、または、それらのブレンドポリマーが挙げられる。

#### 【0020】

##### 【化1】

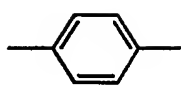


#### 【0021】

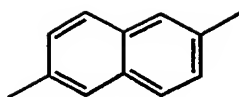
（但し式中のR<sub>1</sub>は、



## 【化2】



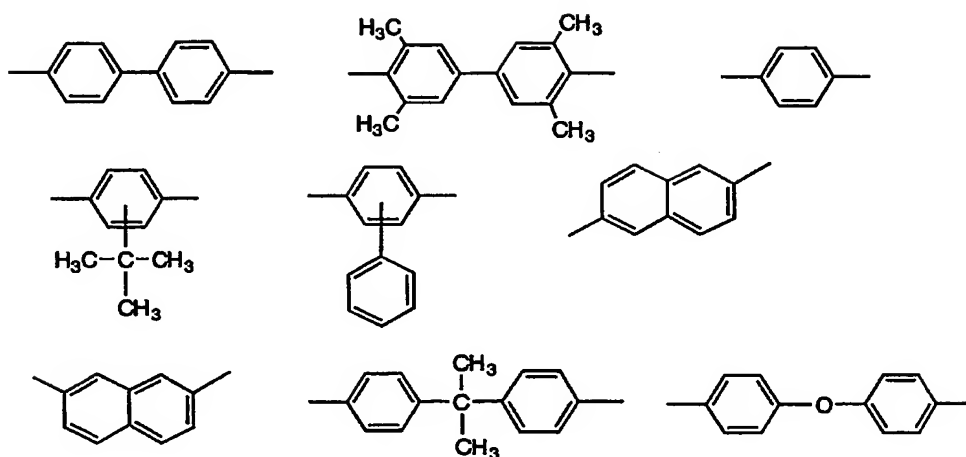
および／または



## 【0022】

を示し、 $R_2$ は

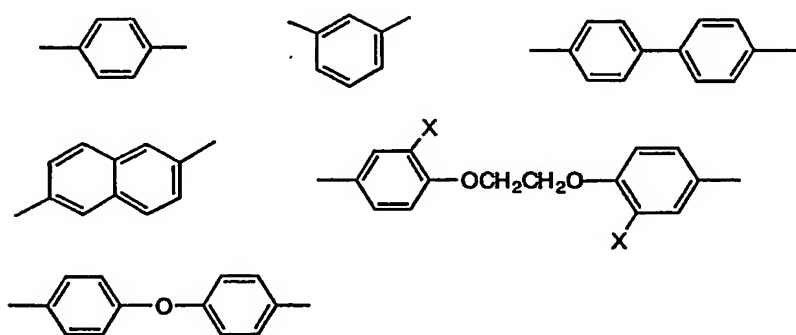
## 【化3】



## 【0023】

から選ばれた一種以上の基を示し、 $R_3$ は、

## 【化4】



## 【0024】

から選ばれた一種以上の基を示す。また、式中Xは水素原子または塩素原子を示

す。)ここで、構造単位 [ ( (II) + (III) ) ] と構造単位 (IV) とは実質的に等モルである。

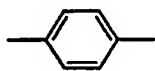
#### 【0025】

上記構造単位 (I) は p-ヒドロキシ安息香酸および/または 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成したポリエステル構造単位を、構造単位 (II) は、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-、5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた芳香族ジヒドロキシ化合物から生成した構造単位を、構造単位 (III) はエチレングリコールから生成した構造単位を、構造単位 (IV) は、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸および4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた芳香族ジカルボン酸から生成した構造単位を各々示す。

#### 【0026】

また、上記構造単位 (I)、(II) および (IV) からなる共重合ポリエステルの場合は、 $R_1$ が

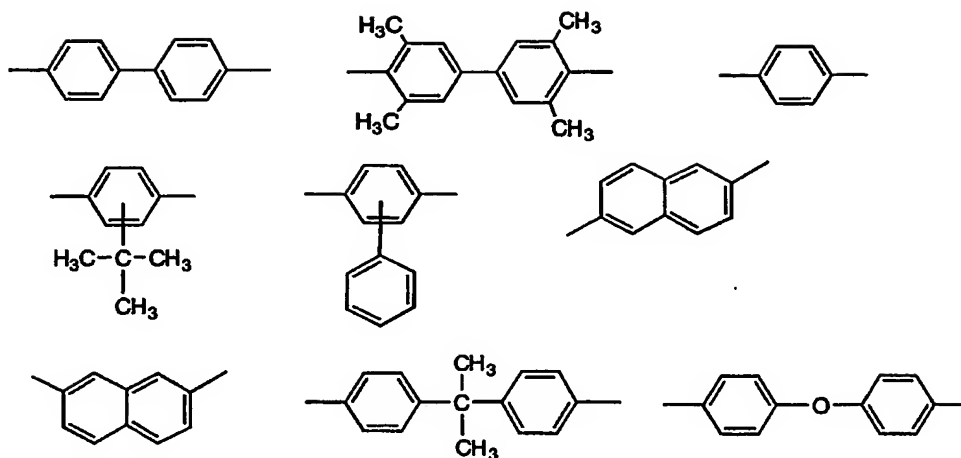
#### 【化5】



#### 【0027】

であり、 $R_2$ が

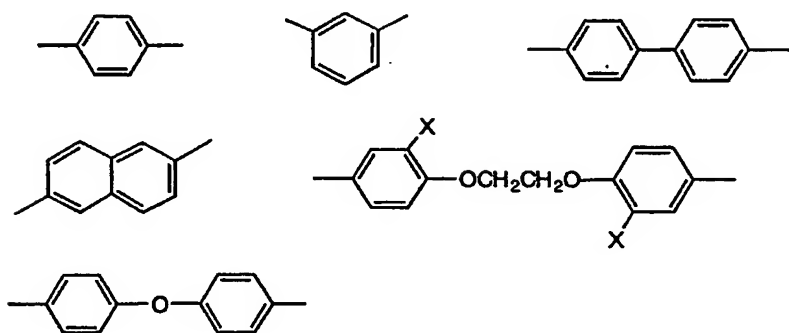
【化6】



【0028】

から選ばれた一種以上であり、 $R_3$ が

【化7】



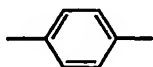
【0029】

から選ばれた一種以上であるものが好ましい。なお、式中のXは水素原子または塩素原子を示す。

【0030】

また、上記構造単位 (I)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステル  
の場合は、 $R_1$ が

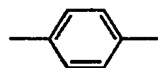
【化8】



【0031】

であり、 $R_3$ が

【化9】

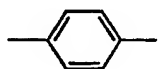


であるものが特に好ましい。

【0032】

また、上記構造単位 (I)、(II)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルの場合は、 $R_1$ が

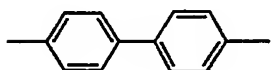
【化10】



【0033】

であり、 $R_2$ が

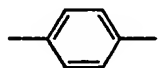
【化11】



【0034】

であり、 $R_3$ が

【化12】



であるものが特に好ましい。

【0035】

本発明では、共重合量を、ポリマーを形成し得る繰返し構造単位の実モル比から計算し、モル%で表す。上記好ましい共重合ポリエステルの場合には、構造単位 (I)、構造単位 (II) + (IV)、構造単位 (III) + (IV) がポリマーを形成し得る繰返し構造単位であり、これらの共重合モル比から共重合量が計算できる。

## 【0036】

上記構造単位 (I)、(II)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルの場合、上記構造単位 [(I) + (II) + (III)] に対する [(I) + (II)] のモル分率は 5～95 モル%が好ましく、30～90%がより好ましく、50～80 モル%が最も好ましい。また、構造単位 [(I) + (II) + (III)] に対する (III) のモル分率は 95～5 モル%が好ましく、70～10 モル%がより好ましく、50～20 モル%が最も好ましい。また、構造単位 (I) / (II) のモル比は流動性の点から好ましくは 75/25～95/5 であり、より好ましくは 78/22～93/7 である。また、構造単位 (IV) のモル数は構造単位 [(II) + (III)] のトータルモル数と実質的に等しい。

## 【0037】

また、上記構造単位 (I)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルの場合は、上記構造単位 (I) は [(I) + (III)] の 5～95 モル%が好ましく、50～80 モル%がより好ましい。構造単位 (IV) は構造単位 (III) と実質的に等モルである。

## 【0038】

さらに上記構造単位 (I)、(II) および (IV) からなる共重合ポリエステルの場合は、単独ではなく、構造単位 (I)、(II)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルおよび/または構造単位 (I)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルとのブレンドポリマーとして用いることが好ましい。このブレンドポリマーの場合においても、前記同様に、構造単位 [(I) + (II) + (III)] に対する [(I) + (II)] のモル分率は 5～95 モル%が好ましく、30～90%がより好ましく、50～80 モル%が最も好ましい。

## 【0039】

なお、必要に応じて、ポリエステルの末端基のうちのカルボキシル末端基あるいはヒドロキシル末端基のいずれかを多くした場合には構造単位 (IV) のモル数は構造単位 [(II) + (III)] のトータルモル数と完全に等しくはならないが、このような場合も、上述した説明中の「実質的に」に含まれる。

## 【0040】

上記好ましい液晶性共重合ポリエステルを重縮合により製造する際には、上記構造単位 (I) ~ (IV) を構成する成分以外に、3、3'-ジフェニルジカルボン酸、2、2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4、4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどの芳香族ジオール、1、4-ブタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1、4-シクロヘキサンジオール、1、4-シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2、6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびp-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

#### 【0041】

上記した液晶性共重合ポリエステルの製造方法は、特に制限がなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。

#### 【0042】

例えば、上記の好ましく用いられる液晶性共重合ポリエステルのうち、上記構造単位 (III) を含まない場合は下記 (1) および (2) の製造方法が好ましく、また、構造単位 (III) を含む場合は下記 (3) の製造方法が好ましい。

(1) p-アセトキシ安息香酸および4、4'-ジアセトキシビフェニル、4、4'-ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

(2) p-ヒドロキシ安息香酸および4、4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

(3) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまた

はビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) テレフタレートなどの芳香族ジカルボン酸のビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) エステルの存在下で、上記 (1) または (2) の方法により製造する方法。

#### 【0043】

これらの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を添加した方が好ましい場合もある。

#### 【0044】

本発明において、液晶性ポリマーをポリエステルに添加する時期は、特に限定されないが、溶融押出前に、ポリエステルと液晶性ポリマーとの混合物を予備溶融混練 (ペレタイズ) してマスターチップ化する方法や、溶融押出時に混合して溶融混練させる方法などがある。

#### 【0045】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、少なくとも3層以上の積層構造を有するものである。特に限定されないが、本発明が適用できる一般的なフィルムの積層数は3~1000である。本発明の積層フィルムでは、本発明の効果発現ならびにフィルムの加工性および生産性の観点から、液晶性ポリマーを含む層 (A層) をフィルムの最外層以外の層とする。さらに、A層以外の層をB層、C層とすると、B/A/B、C/B/A/B/C、C/B/A/Bなどの積層構成のように、フィルム厚み方向の厚み方向における中心部に位置する層として配置されているのが好ましい。また、A層の両外層に同一のポリエステルからなる同一の厚みの層 (B層) が積層してなる3層積層構成 (B/A/B) がフィルム生産性および加工時における変形抑止、平面性保時の点から好ましい。

#### 【0046】

A層以外の層 (上記B層、C層等) は、その少なくとも一部の層が前記したポリエステルからなる層であり、必要に応じて添加剤等が配合されたポリエステル層であってもよい。

#### 【0047】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、比重が0.2~1.2の範囲

である。好ましくは0.3～1.0の範囲であり、さらに好ましくは0.4～0.7の範囲である。比重が0.2未満であれば、二軸配向積層ポリエステルフィルム中の空隙が多すぎ、強度や寸法安定性が不十分であったり、生産性に劣ったりすることがある。また、比重が1.2を越えると、フィルム中の空隙が少な過ぎ、フィルムのクッション性が不十分であり、本発明の効果を得ることができない。

#### 【0048】

上記した範囲内のフィルム比重を得るためには、A層の厚み比率、及び／又は、液晶ポリマー含有量を制御すればよく、それらA層厚み比率や液晶ポリマー含有量を後述する範囲内とすることが好ましい。


#### 【0049】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、特に限定されないが、好ましくはクッション率が10～50%の範囲である。より好ましくは15～45%の範囲であり、さらに好ましくは20～40%の範囲である。クッション率が10%未満であれば、二軸配向積層ポリエステルフィルム中の空隙が少なく、本発明の効果を得ることができないことがある。また、クッション率が50%を越えると、フィルム中の空隙が多すぎ、フィルムの強度が不足したり、寸法安定性が不足したり、また、生産性に劣ったりすることがある。

#### 【0050】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、液晶性ポリマーを含む層（A層）中に、特に限定されないが、網目構造あるいは空隙の連続構造が含まれていることが好ましい。網目構造あるいは空隙の連続構造は、フィルム層内の厚み方向または面内に、例えば、フィルム表面に平行な面において長手方向及び／又は幅方向に連なった（擬）網目状が観察されるものが好ましい。中でも、フィルム厚み方向に網目構造あるいは空隙の連続構造が連なったものが、より好ましい。層中の面を電子顕微鏡レベルの倍率で拡大することによって、網目構造あるいは空隙の連続構造を確認することができる。この網目構造とは、フィルム層内で、フィブリル状、ロッド状、または数珠状形態の線状構成要素が網目状または擬網目状に連なった形態をなしている構造である。この網目構造において、網目を構





成する要素が湾曲していてもよいし、また、本発明の効果を特に阻害しない限りにおいて、部分的にその連なりが切れていてもよい。この網目構造における線状構成要素を形成する物質は、A層を構成するポリエステル自体であってもよいし、液晶性ポリマーであってもよいし、ポリエステルと液晶ポリマーの混合物であってもよいし、そのポリエステル中に含有される一部の物質であっても構わない。また、空隙の連続構造とは、フィルム層内の厚み方向または面内に、例えば、フィルム表面に平行な面において長手方向及び／又は幅方向に空隙が連なった（擬）網目状が観察されたものである。

#### 【0051】

前記したフィブリル状、ロッド状、または数珠状等の線状構成要素の径、すなわち、透過型電子顕微鏡写真で観察されるこれらの線状構成要素の短径は、5 nm以上、100  $\mu$ m以下であることが好ましく、50 nm以上、10  $\mu$ m以下がさらに好ましく、0.1  $\mu$ m以上、5  $\mu$ mが最も好ましい。上記線状構成要素の径は細くてもよいが、5 nm未満のような細さは實際上非常に実現困難である。一方、線状構成要素の径が100  $\mu$ mを越えると、製膜性が悪化して、フィルム表面のウネリが大きくなって、フィルムの平面性が低下して、各種用途でのフィルムの加工性の観点でも問題になり易いことがある。フィルムA層中に線状構成要素の径のサイズが異なる複数の網目構造が形成されていたり、線状構成要素の内部にさらに微細な網目構造が形成されていてもよい。

#### 【0052】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムを構成する少なくとも1層（A層）における液晶性ポリマーの含有量は、特に限定されないが、20～100重量%の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、30～80重量%の範囲であり、より好ましくは、40～70重量%の範囲である。液晶性ポリマーの含有量が20重量%未満であれば、液晶性ポリマーを含む層において空隙が十分にできず、比重が本発明の範囲を満たさず、本発明の効果が得られないことがある。

#### 【0053】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムでは、クッション性を付与したり、熱膨張係数の低減、柔軟性の付与により熱変形・カールを抑制するなどの観点

から、フィルムのア層中に多くの空隙を含有することが好ましい。特に限定されないが、その空隙率としてア層面中の面積分率で20～80%であり、さらに好ましくは30～70%の範囲である。

#### 【0054】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルム中のア層の厚みは、フィルム全体の厚みの10～80%であることが好ましい。さらに好ましくは15～75%であり、より好ましくは20～70%である。ア層の厚みの比率が10%未満では、フィルム比重の低下によるクッション性の付与などの本発明の効果を得ることが困難になり、また、80%を越えると、フィルム破れが多発して生産性が低下することがある。

#### 【0055】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムにおけるフィルム全体に対する液晶性ポリマーの含有量は、特に限定されないが、3～30重量%の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、5～25重量%の範囲であり、より好ましくは、7～23重量%の範囲である。フィルム全体に対する液晶性ポリマーの含有量が3重量%未満であれば、フィルム中に空隙が十分にできず、比重が本発明の範囲を満たさず、クッション性、柔軟性の付与や平面性の改良の本発明の効果が得られないことがある。また、フィルム全体に対する液晶性ポリマーの含有量が30重量%を越えるフィルムを得るためには、延伸時に破れが発生したりすることがある。

#### 【0056】

本発明の二軸配向積層ポリエステルの長手方向(MD)と幅方向(TD)のヤング率は、特に限定されないが、いずれも2～7(GPa)であることが好ましく、より好ましくは2～6(GPa)、さらに好ましくは2.5～5(GPa)である。フィルムの長手方向と幅方向のヤング率が2(GPa)未満であれば、例えば、機械的強度が不足し、フィルムの加工時や使用時に破損したり、実用上使用に耐えないことがある。また、フィルムの長手方向と幅方向のヤング率も7(GPa)を越えるフィルムを得るためには、延伸工程において延伸倍率を上げる必要があるが、延伸時に破れが発生したりすることがある。

## 【0057】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの長手方向（MD）と幅方向（TD）の温度150℃、30分における熱収縮率は、特に限定されないが、フィルムの加工時や使用時の耐熱性の観点から、いずれも0.01～2.0%であることが好ましい。より好ましくは、0.01～1.0%であり、さらに好ましくは、0.01～0.5%である。温度150℃での熱収縮率が2.0%を越える場合は、耐熱性が不十分であり、寸法安定性が損なわれやすくなることがある。また、温度150℃の熱収縮率が0.01%未満の場合には、フィルムが膨張して、しわが発生したり、平面性が悪化したりすることがある。

## 【0058】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの長手方向（MD）および幅方向（TD）の熱膨張係数は、いずれも3～30 ppm/℃であることが好ましい。より好ましくは、4～25 ppm/℃であり、さらに好ましくは5～20 ppm/℃である。熱膨張係数が3 ppm/℃未満であったり、30 ppm/℃を越えたりすると、回路材料用離型フィルムや印刷材料などの加工時に熱変形してカールしたりすることがある。

## 【0059】

本発明で用いるポリエステルの固有粘度は、特に限定されないが、フィルム成形加工の安定性や液晶性ポリマーとの混合性の観点から、0.55～3.0（dl/g）の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、0.60～2.0（dl/g）である。また、二軸配向積層ポリエステルフィルムの固有粘度は、特に限定されないが、フィルム成形加工の安定性や寸法安定性などの観点から、0.50～2.0（dl/g）の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.55～1.0（dl/g）である。

## 【0060】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、本発明の効果を阻害しない範囲内で、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、脂肪酸エステル、ワックスなどの有機滑剤など他の成分が添加されてもよい。また、フィルム表面に易滑性や耐磨耗性、耐スクラッチ性等を付与するために

、積層フィルムの最外層に無機粒子、有機粒子などを添加することもできる。そのような添加物としては、クレー、マイカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、湿式または乾式シリカ、コロイド状シリカ、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナおよびジルコニア等の無機粒子、アクリル酸類、スチレン等を構成成分とする有機粒子、ポリエステル重合反応時に添加する触媒等によって析出する、いわゆる内部粒子や、界面活性剤などがあげられる。

#### 【0061】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの厚みは、特に限定されないが、 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、薄膜用途や作業性などの観点からは、より好ましくは $10\sim300\mu\text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは $20\sim200\mu\text{m}$ の範囲である。

#### 【0062】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、これに他のポリマー層、例えば、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデンまたはアクリル系ポリマーからなる層を直接、あるいは接着剤などの層を介して、さらに積層させて用いてもよい。

#### 【0063】

また、本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、必要に応じて、熱処理、成形、表面処理、ラミネート、コーティング、印刷、エンボス加工、エッチングなどの任意の加工を行ってもよい。

#### 【0064】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの用途は、特に限定されないが、工程・離型材料用、印刷材料用、成形材料用、建材用、磁気記録媒体用などの各種工業材料用などに用いられる。

#### 【0065】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法の例について説明するが、これに限定されるものではない。ここでは、ポリエステルとして、ポリエチレンテレフタレート（PET）を用い、液晶性ポリマーとして、液晶性ポリエステル“上野LCP”5000（上野製薬製）を用いた例を示すが、用いるポリエステ

ルや液晶性ポリマーにより製造条件の詳細は異なってくる。

#### 【0066】

ポリエチレンテレフタレートは、通常、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、(1) テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低分子量のポリエチレンテレフタレートまたはオリゴマーを得、さらにその後の三酸化アンチモンやチタン化合物を触媒に用いた重縮合反応によってポリマーを得るプロセス、(2) ジメチルテレフタレートとエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低分子量体を得、さらにその後の三酸化アンチモンやチタン化合物を触媒に用いた重縮合反応によってポリマーを得るプロセスである。ここで、エステル化は無触媒でも反応は進行するが、エステル交換反応においては、通常、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム、チタン等の化合物を触媒に用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する目的で、リン化合物を添加する場合もある。

#### 【0067】

ここで例示する製法においては、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化させ、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールをエステル交換反応することにより、ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルテレフタレート (BHT) を得る。次にこのBHTを重合槽に移送し、真空下で280℃に加熱して重合反応を進める。ここで、固有粘度が0.5程度のポリエステルを得る。得られたポリエステルをペレット状で減圧下において固相重合する。固相重合する場合は、あらかじめ180℃以下の温度で予備結晶化させた後、190～250℃で1 mmHg程度の減圧下、10～50時間固相重合させる。また、フィルムを構成するポリエステルに粒子を含有させる方法としては、エチレングリコールに粒子を所定割合にてスラリーの形で分散させ、このエチレングリコールをテレフタル酸と重合させる方法が好ましい。粒子を添加する際には、例えば、粒子を合成時に得られる水ゾルやアルコールゾルを一旦乾燥させることなく添加すると粒子の分散性がよい。また、粒子の水スラリーを直接所定のポリエステルペレットと混合し、ベント式2軸混練押出機を用いて、ポリエステルに練り込む方法も有効であ

る。粒子の含有量、個数を調節する方法としては、上記方法で高濃度の粒子のマスターを作っておき、それを製膜時に粒子を実質的に含有しないポリエステルで希釈して粒子の含有量を調節する方法が有効である。

#### 【0068】

ポリエステルと液晶性ポリマーを混合する場合、溶融押出前に、ポリエステルと液晶性ポリマーとの混合物を予備溶融混練（ペレタイズ）してマスターチップ化する方法が好ましく例示される。

#### 【0069】

本発明では、まず、上記液晶性ポリマーとPETとを二軸混練押出機に投入し、液晶性ポリマーとPETの重量分率が95/5～50/50のブレンド原料1を作成するのが好ましい。液晶性ポリマーとPETからなる樹脂組成物の混合・混練方法は、特に限定されることはなく各種混合・混練手段が用いられる。例えば、各々別々に溶融押出機に供給して混合してもよいし、また、予め紛体原料のみをヘンシェルミキサー、ボールミキサー、ブレンダー、タンブラー等の混合機を利用して乾式予備混合し、その後、溶融混練機にて溶融混練することでもよい。その後、前記ブレンド原料1を、PETおよび必要に応じてこれらの回収原料と共に押出機に投入して、液晶性ポリマーの重量分率を下げて、目的とするフィルム層Aの組成とし、これを層A用のポリエステル原料とすることが、フィルムの品質、製膜性の観点で好ましい。上記A層用ポリエステル原料を作成する場合、フィルム中への異物混入を可能な限り低減させるために、溶融押出工程で樹脂をフィルトレーションすることも好ましく行うことができる。この押出機内で異物や変質ポリマーを除去するために各種のフィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンド、金網などの素材からなるフィルターを用いることが好ましい。また、必要に応じて、定量供給性を向上させるためにギアポンプを設けてもよい。積層フィルムを作製するための2台以上の押出機、マニホールドまたは合流ブロックを用いて、溶融状態のポリエステルおよびポリエステル／液晶性ポリマー混合物をそれぞれ積層させたシートをスリット状のダイから押出し、キャスティングロール上で冷却して未延伸フィルムを作る。

#### 【0070】

上記の好ましい製造法についてのより具体的な条件は以下のとおりである。

まず、液晶性ポリマーペレットとPETペレットとを、一定の割合で混合して、280～320℃に加熱されたベント式の2軸混練押出機に供給し、熔融混練してブレンドチップを得る。このときのベント式二軸押出機は、分散不良物を低減させる観点から、二軸3条タイプのスクリューを装備したものが好ましく、そのときの滞留時間は1～5分の範囲が好ましい。

#### 【0071】

その後、上記ペレタイズ作業により得られた、液晶性ポリマーとPETからなるブレンドチップ1、PET、および必要に応じて製膜後の回収原料を一定の割合で適宜混合して樹脂Aとし、180℃で3時間以上真空乾燥した後、270～320℃の温度に加熱された押出機1に投入する。一方、押出機2には、PETおよび必要に応じて適宜粒子を混合した原料（樹脂B）を乾燥した上で投入する。その後、押出機1、2を経た熔融ポリマーをフィルター内を通過させた後、その熔融体をピノールを用いて合流させて3層積層（B/A/B）し、その後、Tダイを用いてシート状に吐出し、このシート状物を表面温度20～70℃の冷却ドラム上に密着させて冷却固化し、実質的に無配向状態の未延伸フィルムを得る。

#### 【0072】

次に、この未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向させる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法（長手方向に延伸した後に幅方向に延伸を行う方法などの一方向ずつの延伸を組み合わせた延伸法）、同時二軸延伸法（長手方向と幅方向を同時に延伸する方法）、又はそれらを組み合わせた方法を用いることができる。

#### 【0073】

ここでは、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行う逐次二軸延伸法を用いる。延伸温度については、ポリエステルや液晶性ポリマーの構成成分や、積層の構成成分により異なるが、例えば、3層でその中央層が液晶性ポリマーを含む層（A層）からなる場合を例にとって以下説明する。

#### 【0074】

未延伸ポリエステルフィルムを加熱ロール群で加熱し、長手方向に2～5倍、

好ましくは2.5～4.5倍、さらに好ましくは3～4倍に1段もしくは2段以上の多段で延伸する(MD延伸)。延伸温度は $T_g$  (液晶性ポリマーを含んでなるA層のガラス転移温度)～( $T_g+60$ )℃、好ましくは( $T_g+5$ )～( $T_g+55$ )℃、さらに好ましくは( $T_g+10$ )～( $T_g+50$ )℃の範囲である。その後20～50℃の冷却ロール群で冷却する。

#### 【0075】

特に限定されないが、上記MD延伸の前に微延伸工程を設けてもよい。その場合の延伸温度は( $T_g+10$ )～( $T_g+70$ )℃が好ましく、より好ましくは、( $T_g+15$ )～( $T_g+60$ )℃、さらに好ましくは( $T_g+20$ )～( $T_g+50$ )℃で、延伸倍率は、1.05～1.8倍が好ましく、より好ましくは1.1～1.5倍、さらに好ましくは、1.15～1.3倍である。この微延伸工程は、ポリマー鎖内およびポリマー鎖間に蓄積されたひずみを除去し、その後の延伸をしやすくして、液晶性ポリマーを含む層(A層)中に網目構造あるいは空隙の連続構造を作成するために有効である。中でも、この微延伸工程を設けることにより、A層内の厚み方向に網目構造あるいは空隙の連続構造が作成されやすく、本発明の効果が得やすくなるので、特に好ましい。

#### 【0076】

MD延伸に続く幅方向の延伸方法としては、例えば、テンターを用いる方法が一般的である。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、幅方向の延伸を行う(TD延伸)。延伸温度は $T_g$ ～( $T_g+80$ )℃が好ましく、より好ましくは( $T_g+10$ )～( $T_g+70$ )℃、さらに好ましくは( $T_g+20$ )～( $T_g+60$ )℃の範囲である。延伸倍率は、2.0～6.0倍が好ましく、より好ましくは3.0～5.0倍、さらに好ましくは3.5～4.5倍の範囲である。

#### 【0077】

さらに必要に応じて、再縦延伸および／または再横延伸を行う。その場合、フィルムを加熱ロール群で加熱し、長手方向に1.1～2.5倍、好ましくは1.2～2.4倍、さらに好ましくは1.3～2.3倍に再縦延伸し、20～50℃の冷却ロール群で冷却する。延伸温度は $T_g$ ～( $T_g+100$ )℃の範囲が好ま



しく、より好ましくは  $(T_g + 20) \sim (T_g + 80)$  °C の範囲、さらに好ましくは  $(T_g + 40) \sim (T_g + 60)$  °C の範囲である。次に、ステンターを用いて再び幅方向の延伸を行う。延伸温度は  $T_g \sim 250$  °C の範囲が好ましく、より好ましくは  $(T_g + 20) \sim 240$  °C の範囲、さらに好ましくは  $(T_g + 40) \sim 220$  °C の範囲である。延伸倍率は 1.1 ~ 2.5 倍の範囲が好ましく、より好ましくは 1.15 ~ 2.2 倍、さらに好ましくは 1.2 ~ 2.0 倍である。

#### 【0078】

次に、この延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら熱固定する。好ましい熱固定温度は、 $150 \sim 250$  °C、より好ましくは  $170 \sim 245$  °C、さらに好ましくは  $190 \sim 240$  °C の範囲である。時間は 0.2 ~ 30 秒の範囲で行うのが好ましいが、特に限定されない。さらにこのフィルムを  $40 \sim 180$  °C の温度ゾーンで幅方向に弛緩しながら冷却するのが好ましい。弛緩率は、幅方向の熱収縮率を低下させる観点から 1 ~ 10 % であることが好ましく、より好ましくは 2 ~ 8 %、さらに好ましくは 3 ~ 7 % の範囲である。

#### 【0079】

さらに、フィルムを室温まで、必要ならば、長手および幅方向に弛緩処理を施しながら、フィルムを冷やして巻き取り、目的とする二軸配向積層ポリエステルフィルムを得る。

#### 【0080】

##### 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

特性値の測定方法ならびに効果の評価方法は次の通りである。

#### 【0081】

##### (1) フィルムの比重

4 cm × 5 cm の大きさにサンプリングした試料で、比重計（ミラージュ貿易社製）SD-120L を用いて、 $23$  °C で比重を測定した。その測定値を  $25$  °C 比重に換算した。

#### 【0082】

##### (2) フィルムのクッション率

ダイヤルゲージ（三豊製作所製）を用いて、標準測定子 No. 2109-10（3mmφ硬球）を取り付け、押さえ部分上部に荷重（50g、500g）をかけ、30秒後のフィルム厚みを求め、下記式からクッション率を算出した。

クッション率（％）＝ $[1 - (500\text{g 荷重時のフィルム厚み}) / (50\text{g 荷重時のフィルム厚み})] \times 100$

### 【0083】

（3）A層の厚み比率、A層中の空隙率、線状構成要素の径

フィルムサンプルをフィルムの長手方向かつ厚み方向に切断し、その切断面の透過型電子顕微鏡写真を撮り、A層の厚みを求め、フィルム全体の厚みに対するA層の厚み比率を算出する。

また、フィルムサンプルのA層において、フィルム表面と平行に切断し、A層の切断平面とし、透過型電子顕微鏡写真を撮る。この顕微鏡写真による画像をイメージアナライザーソフトで解析して、A層中の空隙率を求める。

### 【0084】

さらにまた、A層の切断平面を透過型電子顕微鏡で観察し、網目構造の有無を判定する。その切断平面に網目構造が観察される場合、この切断平面に現れた網目構造を形成する線状構成要素のうち無作為抽出した100部位について短径 $D_i$ を測定し、次式から平均径 $D$ を求め、線状構成要素の径とした。

$$D = \Sigma D_i / 100$$

ここで $D_i$ は線状構成要素の短径（測定値）である。

### 【0085】

以上の測定において、フィルムサンプルは、適宜、樹脂に包埋して観察することができる。また、フィルムサンプルにもよるが、フィルムA層以外の層が透明である場合には、光学顕微鏡などの簡易装置を用いてフィルム表面から網目構造の有無を観察して判定し、線状構成要素の径、空隙率を求めることも可能である。

### 【0086】

上記顕微鏡観察は、フィルムサンプルにもよるが、100～100万倍の倍率範囲で適宜選択して観察すればよい。本発明では、まず50倍～1万倍程度の低

倍率で観察し、網目構造の有無を判定するのが好ましいが、これに限定されない。

#### 【0087】

(4) ガラス転移温度 ( $T_g$ )、融解温度 ( $T_m$ )

擬似等温法にて下記装置および条件で比熱測定を行い、JIS K7121に従って決定した。

装置: TA Instrument社製温度変調DSC

測定条件:

加熱温度: 270~570 K (RCS冷却法)

温度校正: 高純度インジウムおよびスズの融点

温度変調振幅:  $\pm 1$  K

温度変調周期: 60 秒

昇温ステップ: 5 K

試料重量: 5 mg

試料容器: アルミニウム製開放型容器 (22 mg)

参照容器: アルミニウム製開放型容器 (18 mg)

#### 【0088】

なお、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は下記式により算出した。

ガラス転移温度 = (補外ガラス転移開始温度 + 補外ガラス転移終了温度) / 2

また、示唆走査熱量計として、セイコーインスツルメンツ社製DSC (RDC 220)、データ解析装置として同社製ディスクステーション (SSC/5.200) を用いて、試料 5 mg をアルミニウム製受皿上 300℃ で 5 分間溶融保持し、急冷固化した後、室温から昇温速度 20℃/分 で昇温した。そのとき、観測される融解の吸熱ピークのピーク温度を融解温度 ( $T_m$ ) とした。

#### 【0089】

(5) ヤング率

ASTM-D882 に規定された方法に従って、インストロンタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記の条件で行った。

測定装置: オリエンテック (株) 製フィルム強伸度自動測定装置 “テンシロン

AMF/RTA-100”

試料サイズ：幅10mm×試長間100mm

引張り速度：200mm/分

測定環境：温度23℃、湿度65%RH

【0090】

(6) 150℃における熱収縮率

JIS-C2318に従って、次の条件で測定した。

試料サイズ：幅10mm、標線間隔200mm

測定条件：温度150℃、処理時間30分、無荷重状態

150℃熱収縮率を次式より求めた。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = [(L_0 - L) / L_0] \times 100$$

L<sub>0</sub>：加熱処理前の標線間隔

L：加熱処理後の標線間隔

【0091】

(7) 熱膨張係数

熱機械測定装置TMA/SS6100（セイコーインスツルメンツ社製）を用い、試料幅4mm、試料長さ（チャック間距離）20mmのサンプルに対し、荷重3gを負荷した。室温から175℃（設定185℃）まで昇温速度10℃/分で昇温させ、10分間保持した。その後、40℃まで10℃/分で降温させ、20分間保持した。このときの降温部分160℃から60℃までの寸法変化量から、下記式により熱膨張係数を求めた。

【0092】

$$\text{温度膨張係数 } \alpha \text{ (1/℃)} = \{ (L_{160} - L_{60}) / L_0 \} / \Delta T$$

L<sub>0</sub>：23℃におけるフィルム長さ

L<sub>160</sub>：降温時の160℃におけるフィルム長さ

L<sub>60</sub>：降温時の60℃におけるフィルム長さ

ΔT：温度変化量（160-60=100）

【0093】

(8) 平面性

フィルムサンプルを 25 cm×25 cm の大きさに切り出し、温度 160℃で 30 分間処理した。その後、コルク製台上に広げ、表面が不織布で巻かれた棒でフィルム表面をならして、フィルムと台の間の空気を完全に排除する。3 分間放置した後に、フィルムの状態を観察し、台からフィルムが浮き上がった部分の個数を数えた。浮き上がった個数が、5 個以下のものを◎、6 個以上 10 個以下のものを○、11 個以上 15 個以下のものを△、16 個以上のものを×とした。

#### 【0094】

##### (9) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、25℃で測定した溶液粘度から下式により計算される値を用いた。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ 、 $C$  は溶媒 100 ml あたりの溶解ポリマ重量 (g/100 ml、通常 1.2)、 $K$  はハギンス定数 (0.343 とする) である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

#### 【0095】

##### [実施例および比較例]

##### 実施例 1

テレフタル酸ジメチル 194 重量部とエチレングリコール 124 重量部に、酢酸マグネシウム 4 水塩 0.1 重量部を加え、140～230℃でメタノールを留出しつつエステル交換反応を行った。次いで、リン酸トリメチル 0.05 重量部のエチレングリコール溶液、および三酸化アンチモン 0.05 重量部を加えて 5 分間攪拌した後、低重合体を 30 rpm で攪拌しながら、反応系を 230℃から 290℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を 0.1 kPa まで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに 60 分とした。3 時間重合反応させ所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし常圧に戻して重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出し、直ちにカッティングして固有粘度 0.62 のポリエチレンテレフタレート (PET) のペレットを得た。該ポリエチレンテレフタレートのペレットのガラス転移温度は 78℃であり、融点は 255℃であっ



た。

**【0096】**

次いで、得られたPETチップ50重量部と上野製薬（株）製の液晶性ポリマー（“上野LCP”5000）（LCP1）50重量部を180℃で3時間真空乾燥した後、290℃に加熱された同方向ベント式二軸混練押出機（スクリュー直径25mm、スクリュー長さ／スクリュー直径＝28）に投入し、滞留時間2分で熔融押出してストランド状に吐出し、冷水で冷却した後、直ちにカッティングしてブレンドチップ（PET／LCP1）を得た。

**【0097】**

次いで、上記の無粒子のPETチップに、平均径2.5μmの凝集シリカ粒子の含有割合が0.1重量%になるように、粒子マスターを配合して樹脂Bとし、180℃で3時間真空乾燥した後、280℃に加熱された押出機Iに供給した。また、一方、上記のPET／LCP1（50／50重量%）のブレンドチップを樹脂Aとし、180℃で3時間真空乾燥した後、280℃に加熱された押出機IIに供給した。次いで、これらの2台の押出機で熔融したポリマーをそれぞれフィルターで濾過した後、3層用の矩形の合流ブロック（フィードブロック）を使用して、B／A／Bの3層積層とした。合流ブロックを通過させるポリマー流量は、二軸延伸・熱処理後の最終フィルムの積層比がB／A／B＝20／60／20となるように、各層の厚さをそれぞれのラインに設置されたギヤポンプの回転数を調節し、押出量を制御することによって合わせた。このように熔融ポリマーを3層積層状態にして熔融押出した後、表面温度25℃のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着させて冷却固化し、ドラフト比（口金スリット間隙／未延伸フィルム厚さの比）8で引き取って未延伸積層フィルムを作製した。

**【0098】**

この未延伸フィルムをロール式延伸機にて長手方向に、温度105℃で1.2倍延伸し、続いて温度85℃で3.0倍延伸し、さらに、テンターを用いて、幅方向に温度100℃で4.0倍延伸した。続いて、定長下で温度230℃で10秒間熱処理した後、幅方向に1%の弛緩処理を施し、厚さ50μmの二軸配向ポリエステルフィルムとした。

## 【0099】

得られた二軸配向積層ポリエステルフィルムの構成や特性についての測定、評価結果は、表1および表2に示したとおりであり、このフィルムはクッション性や柔軟性、低熱膨張性および平面性に優れたものであった。

## 【0100】

## 実施例2～5

液晶性ポリマーの含有量や液晶性ポリマーを含むA層の厚み比率を表1に示した通りに変更した以外は、実施例1と同様にして二軸配向積層ポリエステルフィルムを作製した。得られた二軸配向積層ポリエステルフィルムの特性について測定、評価した結果は、表2に示したとおりであり、このフィルムもクッション性や柔軟性、低熱膨張性および平面性に優れたものであった。

## 【0101】

## 実施例6

液晶性ポリマーとして、下記組成の液晶性ポリエステル（融点265℃、分子量18000）（LCP2）を使用した以外は実施例1と同様にして二軸配向積層ポリエステルフィルムを作製した。得られた二軸配向積層ポリエステルフィルムの特性について測定、評価した結果は、表2に示したとおりであり、このフィルムもクッション性や柔軟性、低熱膨張性および平面性に優れたものであった。

## 【0102】

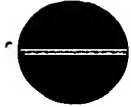
## 液晶性ポリエステルの共重合組成

p-ヒドロキシ安息香酸	72.5モル%
4,4'-ジヒドロキシビフェニル	7.5モル%
エチレングリコール	20.0モル%
テレフタル酸	27.5モル%

## 【0103】

## 比較例1、2

液晶性ポリマーの含有量や液晶性ポリマーを含むA層の厚み比率を表1に示した通りに変更した以外は、実施例1と同様にして二軸配向積層ポリエステルフィルムを作製した。得られた二軸配向積層ポリエステルフィルムは、その特性につ



いて測定、評価した結果を表 2 に示したとおり、比重が本発明の範囲外であったため、クッション性や柔軟性、低熱膨張性および平面性に不十分なフィルムであった。

**【0104】****比較例 3**

実施例 1 で得られたポリエチレンテレフタレート樹脂だけを用いて単膜で製膜した以外は実施例 1 と同様にして二軸配向フィルムを作製した。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、その特性について測定、評価した結果を表 2 に示したとおり、クッション性や柔軟性、低熱膨張性に不十分なフィルムであった。

**【0105】**



【表 1】

表 1

	液晶性 ポリマー の種類	層構成	A 層中の 液晶性ポリマー 含有量 (重量%)	A 層の フィルム厚み 比率 (%)	フィルム全体に 占める 液晶性ポリマー量 (重量%)
実施例 1	LCP1	B/A/B	50	60	12
実施例 2	LCP1	B/A/B	35	75	10
実施例 3	LCP1	B/A/B	28	80	10
実施例 4	LCP1	B/A/B	90	15	3
実施例 5	LCP1	B/A/B	50	50	6
実施例 6	LCP2	B/A/B	50	60	12
比較例 1	LCP1	B/A/B	30	15	2
比較例 2	LCP1	B/A/B	50	80	32

【0106】

【表 2】

表 2

	比重	クッション率 (%)	ヤング率 (MD/TD) (GPa)	熱収縮率 (MD/TD) (%)	熱膨張係数 (MD/TD) (ppm/°C)	平面性
実施例 1	0.56	30	2.7 / 2.8	0.3 / 0.2	17 / 16	◎
実施例 2	0.66	21	3.1 / 3.2	0.4 / 0.2	18 / 17	◎
実施例 3	0.72	17	3.6 / 3.8	0.5 / 0.2	22 / 23	○
実施例 4	1.05	12	3.8 / 4.2	0.7 / 0.3	26 / 25	△
実施例 5	0.68	23	3.0 / 3.0	0.3 / 0.2	18 / 17	○
実施例 6	0.58	27	2.8 / 3.0	0.3 / 0.2	17 / 16	◎
比較例 1	1.23	7	4.1 / 4.6	1.2 / 0.5	31 / 31	×
比較例 2	0.18	55	1.4 / 1.5	0.4 / 0.3	13 / 12	×
比較例 3	1.38	5	4.5 / 5.0	2.1 / 0.9	35 / 33	×

【0107】

**比較例 4**

実施例 1 で用いた樹脂 A（液晶性ポリマーとポリエチレンテレフタレート）からなる層（A 層）を最外層にして、樹脂 B（ポリエチレンテレフタレート）からなる層を中央層にした以外は実施例 1 と同様にして 3 層構成の未延伸フィルムを作製した後、実施例 1 と同様の条件で延伸を施そうとしたが、フィルム破れが多発して二軸配向積層ポリエステルフィルムを得ることができなかった。

**【0108】****比較例 5**

実施例 1 で用いた樹脂 A（液晶性ポリマーとポリエチレンテレフタレート）からなる層（A 層）と樹脂 B（ポリエチレンテレフタレート）からなる層の 2 層構成とした以外は実施例 1 と同様にして 2 層構成の未延伸フィルムを作製した後、実施例 1 と同様の条件で延伸を施そうとしたが、フィルム破れが多発して二軸配向積層ポリエステルフィルムを得ることができなかった。

**【0109】****【発明の効果】**

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、内層の少なくとも 1 層に液晶性ポリマーを含む層を配したものであって、クッション性、寸法安定性、及び柔軟性に優れた高品質の二軸配向フィルムであり、特に回路材料製造工程の工程・離型材料や建築物の床材、印刷部材などに好適なものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クッション性、寸法安定性、柔軟性に優れた高品質の二軸配向積層ポリエステルフィルム、特に回路材料製造工程の工程・離型材料や建築物の床材、印刷部材などに好適である二軸配向積層ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 少なくとも3層からなり、比重が0.2～1.2である二軸配向積層ポリエステルフィルムであって、該フィルムを構成する最外層以外の少なくとも1層が、液晶性ポリマーを含む層（A層）であるものである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 4 8 8 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 5 9 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社